

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

22 DEC 2004

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
8 janvier 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/002893 A2(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C01G 25/00, B01D 53/94, B01J 23/10

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/001972

(22) Date de dépôt international : 26 juin 2003 (26.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/07926 26 juin 2002 (26.06.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-DIA ELECTRONICS AND CATALYSIS [FR/FR]; Z.I. - 26, rue Chef de Baie, F-17041 La Rochelle (FR).

(72) Inventeur; et  
(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : HEDOUIN, Catherine [FR/FR]; 1, rue des Jacinthes, F-60270 Gouvié (FR).

(74) Mandataires : DUBRUC, Philippe etc.; Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(84) États désignés (regional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITION BASED ON ZIRCONIUM OXIDE AND OXIDES OF CERIUM, LANTHANUM AND OF ANOTHER RARE EARTH, A METHOD FOR PREPARING SAME AND USE THEREOF AS CATALYST

A2

(54) Titre : COMPOSITION A BASE D'OXYDE DE ZIRCONIUM ET D'OXYDES DE CERIUM, DE LANTHANE ET D'UNE AUTRE TERRE RARE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME CATALYSEUR

WO 2004/002893 A2

(57) Abstract: The invention concerns a composition based on zirconium and cerium oxides in an atomic ratio Zr/Ce > 1, and further comprising lanthanum oxide or an oxide of a rare earth other than cerium and lanthanum. The invention is characterized in that after calcination for 6 hours at 1150 °C it has a specific surface area of not less than 10 m<sup>2</sup>/g. The composition is obtained by forming a mixture containing a sol of a zirconium compound and cerium, lanthanum, said rare earth compounds, contacting said mixture with a basic compound solution, while heating and calcining the resulting precipitate. The composition can be used as catalyst.(57) Abrégé : L'invention concerne une composition à base d'oxydes de zirconium et de cérium dans un rapport atomique Zr/Ce > 1, et comprenant en outre de l'oxyde de lanthane et un oxyde de terre rare autre que le cérium et le lanthane, caractérisée en ce qu'après calcination 6 heures à 1150 °C elle possède une surface spécifique d'au moins 10 m<sup>2</sup>/g. La composition est obtenue en formant un mélange comprenant un sol d'un composé de zirconium et des composés de cérium, de lanthane et de ladite terre rare, en mettant en présence ce mélange et une solution d'un composé basique, en effectuant un chauffage et en calcinant le précipité ainsi obtenu. La composition peut être utilisée comme catalyseur.

COMPOSITION A BASE D'OXYDE DE ZIRCONIUM ET D'OXYDES DE CERIUM, DE LANTHANE ET D'UNE AUTRE TERRE RARE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME CATALYSEUR

5 La présente invention concerne une composition à base d'oxyde de zirconium et d'oxydes de cérum, de lanthane et d'une autre terre rare, son procédé de préparation et son utilisation comme catalyseur.

On utilise à l'heure actuelle pour le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse postcombustion automobile) des 10 catalyseurs dits multifonctionnels. Par multifonctionnels, on entend les catalyseurs capables d'opérer non seulement l'oxydation en particulier du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement mais également la réduction en particulier des oxydes d'azote également présents dans ces gaz (catalyseurs "trois voies"). L'oxyde de 15 zirconium et l'oxyde de cérum apparaissent aujourd'hui comme deux constituants particulièrement importants et intéressants pour ce type de catalyseurs. Pour être efficaces, ces catalyseurs doivent présenter une surface spécifique importante même à température élevée.

Il existe un besoin en catalyseurs susceptibles de pouvoir être utilisés à 20 des températures de plus en plus élevées et, pour cela, présentant une grande stabilité de leur surface spécifique.

L'objet de l'invention est donc la mise au point d'une composition catalytique pouvant répondre à ce besoin.

Dans ce but, la composition de l'invention est à base d'oxyde de 25 zirconium et d'oxyde de cérum dans un rapport atomique  $Zr/Ce > 1$ , elle comprend en outre de l'oxyde de lanthane et un oxyde d'une terre rare autre que le cérum et le lanthane, et elle est caractérisée en ce qu'après calcination 6 heures à  $1150^{\circ}C$  elle possède une surface spécifique d'au moins  $10m^2/g$ .

L'invention concerne aussi un procédé de préparation de la composition 30 précédente et ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

- on forme un mélange comprenant des composés de cérum, de lanthane et de la terre rare précitée et un sol d'un composé de zirconium;
- on met en présence ledit mélange avec une solution d'un composé basique 35 ce par quoi on obtient un précipité;
- on chauffe en milieu aqueux ledit précipité;
- on calcine le précipité ainsi obtenu.

Comme cela a été mentionné plus haut, la composition de l'invention présente des valeurs de surface spécifiques particulièrement élevées à une température de 1150°C.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront 5 encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que d'un exemple concret mais non limitatif destiné à l'illustrer.

Pour la suite de la description, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - 10 EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

En outre, les calcinations à l'issue desquelles sont données les valeurs de surface sont des calcinations sous air.

Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et 15 les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

Les compositions de l'invention sont à base d'oxyde de zirconium et elles comprennent en outre des oxydes de trois autres éléments. Ces éléments sont le cérium, le lanthane et une troisième terre rare qui est différente du cérium et 20 du lanthane. Cette troisième terre rare peut être tout particulièrement le néodyme.

Les compositions de l'invention se caractérisent en outre par leur surface spécifique après calcination à des températures élevées. Ainsi, après calcination 6 heures à 1150°C, cette surface spécifique peut être d'au moins 25 10m<sup>2</sup>/g, plus particulièrement d'au moins 15m<sup>2</sup>/g.

Cette surface reste à des valeurs encore significatives après calcination 6 heures à 1200°C, à savoir au moins 3m<sup>2</sup>/g.

Selon les modes de réalisation, les compositions de l'invention peuvent aussi présenter des surfaces élevées à 900°C après 6 heures de calcination, 30 par exemple d'au moins 50m<sup>2</sup>/g, plus particulièrement d'au moins 70m<sup>2</sup>/g et encore plus particulièrement d'au moins 75m<sup>2</sup>/g. A 1000°C, après 6 heures de calcination, cette surface peut être d'au moins 40m<sup>2</sup>/g, plus particulièrement d'au moins 55m<sup>2</sup>/g.

En outre, après calcination 6 heures à 1100°C, les compositions de 35 l'invention peuvent éventuellement, selon les modes de réalisation, présenter une surface spécifique d'au moins 20m<sup>2</sup>/g.

Selon un mode de réalisation particulier, les compositions de l'invention peuvent se présenter sous la forme d'une solution solide pure des oxydes de

cérium, de lanthane et de l'autre terre rare dans l'oxyde de zirconium. On entend par là que le cérium, le lanthane et l'autre terre rare sont présents totalement en solution solide dans le zirconium. Les spectres en diffraction RX de ces compositions révèlent en particulier, au sein de ces dernières, 5 l'existence d'une phase unique clairement identifiable et correspondant à celle d'un oxyde de zirconium cristallisé dans le système cubique ou quadratique, traduisant ainsi l'incorporation du cérium, du lanthane et de l'autre terre rare dans le réseau cristallin de l'oxyde de zirconium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie.

10 Dans ce mode de réalisation la phase solution solide est stable. On entend par là qu'à l'issue des calcinations à 900°C mais aussi à 1000°C sur les durées précitées que les compositions de l'invention se présentent toujours sous cette phase unique. Par ailleurs, et selon un mode de réalisation plus particulier, elles peuvent conserver aussi cette structure de solution solide 15 pure même après calcination 6 heures à 1100°C. En d'autres termes, on n'observe pas de démixtion dans la gamme de températures de 900°C à 1100°C.

Les teneurs des différents éléments dans les compositions peuvent varier. Ces teneurs sont exprimées ici et pour l'ensemble de la description en 20 poids d'oxyde ( $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $TR_2O_3$ ,  $TR$  désignant le lanthane et l'autre terre rare). Généralement, la teneur en zirconium est d'au moins 50%, plus particulièrement d'au moins 60% et encore plus particulièrement d'au moins 70%. Pour le cérium, cette teneur est généralement inférieure 50%, plus particulièrement d'au plus 40% et encore plus particulièrement d'au plus 25%. 25 La teneur en lanthane est habituellement d'au plus 5% et elle peut être plus particulièrement comprise entre 1% et 3%. Enfin, cette teneur peut être d'au plus 15% pour la terre rare et elle peut être plus particulièrement comprise entre 3% et 10%. Dans le cas des compositions sous forme de solutions solides, les teneurs limites supérieures en lanthane et troisième terre rare ne 30 sont en fait imposées que par la seule limite de solubilité de ces espèces dans l'oxyde de zirconium.

Une autre caractéristique des compositions de l'invention est qu'elles sont exemptes de soufre. On entend par là que la teneur en soufre est inférieure à 200ppm, de préférence inférieure à 100ppm. Cette teneur est 35 exprimée en poids de sulfate ( $SO_4$ ) par rapport à l'ensemble de la composition.

Le procédé de préparation des compositions de l'invention va maintenant être décrit.

La première étape de ce procédé consiste à former un mélange comprenant des composés de cérium, de lanthane et de la troisième terre rare d'une part et un sol d'un composé de zirconium d'autre part.

Ce mélange se fait habituellement en milieu aqueux.

5 Par sol on désigne tout système constitué de fines particules solides de dimensions colloïdales, c'est à dire des dimensions comprises entre environ 1nm et environ 500nm, à base d'un composé de zirconium, ce composé étant généralement un oxyde et/ou un oxyde hydraté de zirconium, en suspension dans une phase liquide aqueuse, lesdites particules pouvant en outre, 10 éventuellement, contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des nitrates, des acétates, des chlorures ou des ammoniums. On notera que dans un tel sol, le zirconium peut se trouver soit totalement sous la forme de colloïdes, soit simultanément sous la forme d'ions et sous la forme de colloïdes.

15 Le sol de départ peut être obtenu notamment par traitement thermique ou hydrolyse à chaud d'une solution d'oxychlorure de zirconium ( $ZrOCl_2$ ). Ce traitement se fait généralement à une température d'au moins 80°C et qui peut être comprise entre environ 100°C et 300°C, et de préférence entre 120°C et 200°C, la concentration de la solution d'oxychlorure de zirconium étant de 20 préférence comprise entre 0,1 et 3 moles/l, plus particulièrement entre 0,5 et 2 moles/l exprimée en  $ZrO_2$ .

25 Le sol de zirconium peut aussi être obtenu par attaque d'un hydroxyde ou d'un carbonate de zirconium par de l'acide nitrique. Pour obtenir un sol au sens donné plus haut, cette attaque doit être conduite dans des conditions spécifiques. Ainsi, le rapport molaire  $NO_3^-/Zr$  doit être compris entre environ 1,7 et environ 2,3 dans le cas d'un hydroxyde et environ 1,7 et environ 2 dans le cas d'un carbonate. Au-delà des valeurs maximales de ce rapport, il y a un risque de ne pas obtenir des colloïdes. En deçà de la valeur minimale de ce 30 même rapport, les propriétés de stabilité de surface des compositions risquent de ne pas être obtenues.

On peut utiliser notamment des sols de zirconium présentant une taille moyenne de colloïdes comprise entre 5 nm et 500 nm, et avantageusement comprise entre 10 et 200 nm (La taille ou diamètre hydrodynamique moyen est tel que déterminé par diffusion quasi-élastique de la lumière selon la méthode décrite par Michael L. Mc CONNELL dans la revue *Analytical Chemistry* 53, n° 35 8, 1007 A, 1981).

A titre de composés de cérium, de lanthane et de terre rare utilisables dans le procédé de l'invention, on peut par exemple citer les sels d'acides

inorganiques ou organiques, notamment du type sulfate, nitrate, chlorure ou acétate. On peut utiliser plus particulièrement les sels de cérium IV tels que le nitrate cérique ou le nitrate céri-ammoniacal. On notera que les nitrates conviennent particulièrement bien d'une manière générale.

5 Les quantités de zirconium, de cérium, de lanthane et de terre rare dans le mélange doivent correspondre aux proportions stœchiométriques requises pour l'obtention de la composition finale désirée.

10 La deuxième étape du procédé consiste à mettre en présence le mélange obtenu dans la première étape avec une solution d'un composé basique.

15 Comme composé basique on peut mentionner les produits du type hydroxyde ou carbonate. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. Toutefois, les amines et l'ammoniaque peuvent être préférés dans la mesure où ils diminuent les risques de pollution par les cations alcalins ou alcalino terreux. On peut aussi mentionner l'urée.

20 La manière d'effectuer la mise en présence du mélange et de la solution, c'est à dire l'ordre d'introduction de ceux-ci n'est pas critique. Toutefois, cette mise en présence peut se faire en introduisant le mélange dans la solution du composé basique. Cette variante est préférable pour obtenir les compositions sous forme de solutions solides.

25 On notera enfin que lorsque le mélange de départ contient un composé du cérium dans lequel celui-ci est sous forme de Ce III, il est préférable de faire intervenir dans le cours du procédé un agent oxydant, par exemple de l'eau oxygénée. Cet agent oxydant peut être utilisé en étant ajouté au milieu réactionnel lors de cette deuxième étape.

30 La mise en présence ou la réaction entre le mélange et la solution, notamment l'addition du mélange dans la solution du composé basique, peut être effectuée en une seule fois, graduellement ou en continu, et elle est de préférence réalisée sous agitation. Elle est de préférence conduite à température ambiante. Enfin, la réaction est réalisée dans des conditions telles que le pH du milieu formé soit d'au moins 7, plus particulièrement d'au moins 9.

35 L'étape suivante du procédé est l'étape de chauffage du précipité en milieu aqueux.

Ce chauffage peut être réalisé directement sur le milieu réactionnel obtenu après réaction avec le composé basique ou sur une suspension obtenue après séparation du précipité du milieu réactionnel, lavage éventuel et

remise dans l'eau du précipité. La température à laquelle est chauffé le milieu est d'eau moins 40°C, plus particulièrement d'eau moins 60°C et encore plus particulièrement d'eau moins 100°C. Le milieu est maintenu ainsi à une température constante pendant une durée qui est habituellement d'eau moins

5 30 minutes et plus particulièrement d'eau moins 1 heure. Le chauffage peut se faire à la pression atmosphérique ou éventuellement à une pression plus élevée.

Le milieu soumis au chauffage est de préférence à pH basique.

Il est possible de faire plusieurs chauffages. Ainsi, on peut remettre en 10 suspension dans l'eau, le précipité obtenu après l'étape de chauffage et éventuellement un lavage puis effectuer un autre chauffage du milieu ainsi obtenu. Cet autre chauffage se fait dans les mêmes conditions que celles qui ont été décrites pour le premier.

Dans une dernière étape du procédé selon l'invention, le précipité 15 récupéré, après éventuellement lavage et/ou séchage, peut ensuite être calciné. Cette calcination permet de développer la cristallinité du produit formé, et elle peut être également ajustée et/ou choisie en fonction de la température d'utilisation ultérieure réservée à la composition selon l'invention, et ceci en tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus 20 faible que la température de calcination mise en œuvre est plus élevée. Une telle calcination est généralement opérée sous air, mais une calcination menée par exemple sous gaz inerte ou sous atmosphère contrôlée (oxydante ou réductrice) n'est bien évidemment pas exclue.

En pratique, on limite généralement la température de calcination à un 25 intervalle de valeurs comprises entre 300 et 1000°C.

Les compositions de l'invention telles que décrites plus haut ou telles qu'obtenues dans le procédé étudié précédemment se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de 30 dimensions variables.

L'invention concerne aussi des systèmes catalytiques comprenant les compositions de l'invention. Pour de tels systèmes, ces compositions peuvent ainsi être appliquées sur tout support utilisé habituellement dans le domaine de la catalyse, c'est à dire notamment des supports inertes thermiquement. Ce 35 support peut être choisi parmi l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, la silice, les spinelles, les zéolites, les silicates, les phosphates de silicoaluminium cristallis, les phosphates d'aluminium cristallis.

Les compositions peuvent aussi être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à propriétés catalytiques et à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut comporter lui aussi un support du type de ceux mentionnés plus haut. Ce revêtement est obtenu par mélange de la composition avec le support de manière à former une suspension qui peut être ensuite déposée sur le substrat.

Ces systèmes catalytiques et plus particulièrement les compositions de l'invention peuvent trouver de très nombreuses applications. Ils sont ainsi particulièrement bien adaptés à, et donc utilisable dans la catalyse de diverses réactions telles que, par exemple, la déshydratation, l'hydrosulfuration, l'hydrodénitrification, la désulfuration, l'hydrodésulfuration, la déshydrohalogénéation, le reformage, le reformage à la vapeur, le craquage, l'hydrocraquage, l'hydrogénéation, la déshydrogénération, l'isomérisation, la dismutation, l'oxychloration, la déshydrocyclisation d'hydrocarbures ou autres composés organiques, les réactions d'oxydation et/ou de réduction, la réaction de Claus, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, la démétallation, la méthanation, la shift conversion.

Dans le cas de ces utilisations en catalyse, les compositions de l'invention sont employées en combinaison avec des métaux précieux. La nature de ces métaux et les techniques d'incorporation de ceux-ci dans ces compositions sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les métaux peuvent être le platine, le rhodium, le palladium ou l'iridium, ils peuvent notamment être incorporés aux compositions par imprégnation.

Parmi les utilisations citées, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse post combustion automobile) constitue une application particulièrement intéressante. De ce fait, l'invention concerne aussi un procédé de traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne qui est caractérisé en ce qu'on utilise à titre de catalyseur un système catalytique tel que décrit ci-dessus ou une composition selon l'invention et telle que décrite précédemment.

Un exemple va maintenant être donné.

#### EXAMPLE

Cet exemple concerne la synthèse d'un oxyde de composition  $ZrO_2/CeO_2/La_2O_3/Nd_2O_3$  de proportions respectives en poids de 73,5/20/2,5/4.

#### Matières premières utilisées :

Les concentrations C sont exprimées en oxyde.

Solution de  $Ce(NO_3)_3$

C=29,2%

$d=1,718 \text{ g/cm}^3$

Solution de La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C=29,1%	d=1,775 g/cm <sup>3</sup>
Solution de Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C=26,7%	d=1,682 g/cm <sup>3</sup>
NH <sub>4</sub> OH à 20% (Prolabo)		
ZrOCl <sub>2</sub> C=24,6% en ZrO <sub>2</sub>		

Préparation du sol de zirconium

On prépare tout d'abord une solution d'oxychlorure de zirconium

5 C=24,6% en ZrO<sub>2</sub>. La solution est ensuite traitée dans un autoclave à 160°C pendant 8 heures sous agitation (80 tours/min). La suspension ainsi obtenue est centrifugée à 3500 tours/min puis peptisée (la teneur en oxyde de zirconium est de 38%).

Préparation de l'oxyde ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

10 Le sol de zirconium ainsi synthétisé est dispersé dans 350ml d'eau et on lui ajoute l'ensemble des solutions de nitrate de cérium, lanthane et néodyme sous agitation pendant 10 minutes.

Parallèlement dans un réacteur d'une contenance de 1 litre on introduit 500 ml de la solution d'ammoniaque. On ajoute à cette solution avec un débit 15 de 10 ml/min la suspension précédemment préparée. Le pH en fin d'ajout est égal à 10,5. Le précipité est centrifugé (v=4500tr/min) puis remis en suspension dans 760 ml d'eau ammoniaquée à pH=10,5 et centrifugé de nouveau. L'opération est renouvelée trois fois. Le gâteau ainsi obtenu est remis en suspension dans 760 ml d'eau ammoniaquée et maintenu sous agitation (v=300 tours/min) 2 heures à 150°C. Après refroidissement la suspension est centrifugée puis lavée en présence d'eau ammoniaquée (pH=10,5) dans les conditions décrites précédemment. Cette opération est renouvelée trois fois puis le gâteau obtenu est remis en suspension à une concentration de 100g/l en oxyde et atomisé au Buchi®. Les températures 20 d'entrée et de sortie de l'air du Buchi® sont respectivement égales à 250°C et 110°C.

25 Le solide séché est ensuite calciné dans un four à moufle 4h à 900°C (vitesse de montée 1°C/min).

Surfaces spécifiques

30 On donne ci-dessous les surfaces du produit obtenu après calcination à différentes températures.

4h 900°C : 77 m<sup>2</sup>/g, 10h 1000°C : 55 m<sup>2</sup>/g, 10h 1100°C : 23 m<sup>2</sup>/g, 10h 1150°C 16 m<sup>2</sup>/g, 10h 1200°C : 3,5 m<sup>2</sup>/g.

35 Le diagramme RX de la composition après calcination à 900°C et 1000°C montre que celle-ci est sous forme d'une solution solide correspondant à un oxyde de zirconium tétragonal.

## REVENDICATIONS

1- Composition à base d'oxyde de zirconium comprenant de l'oxyde de cérium  
5 dans un rapport atomique  $Zr/Ce > 1$ , et comprenant en outre de l'oxyde de lanthane et un oxyde d'une terre rare autre que le cérium et le lanthane, caractérisée en ce qu'après calcination 6 heures à 1150°C elle possède une surface spécifique d'au moins  $10m^2/g$ .

10 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'après calcination 6 heures à 1150°C elle possède une surface spécifique d'au moins  $15m^2/g$ .

15 3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'après calcination 6 heures à 1200°C elle possède une surface spécifique d'au moins  $3m^2/g$ .

20 4- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'après calcination 6 heures à 900°C elle possède une surface spécifique d'au moins  $50m^2/g$ , plus particulièrement d'au moins  $70m^2/g$ .

25 5- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'après calcination 6 heures à 1000°C elle possède une surface spécifique d'au moins  $40m^2/g$ .

6- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la terre rare est le néodyme.

30 7- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les teneurs en poids en oxydes sont d'au moins 50% pour le zirconium, inférieure à 50% pour l'oxyde de cérium, d'au plus 5% pour le lanthane et d'au plus 15% pour la terre rare.

35 8- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est exempte de soufre.

9- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

- on forme un mélange comprenant des composés de cérium, de lanthane et de la terre rare précitée et un sol d'un composé de zirconium;

- on met en présence ledit mélange avec une solution d'un composé basique ce par quoi on obtient un précipité;

5 - on chauffe en milieu aqueux ledit précipité;

- on calcine le précipité ainsi obtenu.

10- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on utilise un sol d'un composé de zirconium qui a été obtenu par traitement thermique d'une

10 solution aqueuse d'un oxychlorure de zirconium.

11- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on utilise un sol d'un composé de zirconium qui a été obtenu par attaque d'un hydroxyde ou d'un carbonate de zirconium par de l'acide nitrique dans un rapport molaire

15  $\text{NO}_3^-/\text{Zr}$  compris entre 1,7 et 2,3 dans le cas d'un hydroxyde et 1,7 et 2 dans le cas d'un carbonate.

12- Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le chauffage du précipité est réalisé à une température d'au moins 100°C.

20

13- Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le chauffage du précipité est réalisé à pH basique.

25 14- Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que la mise en présence du mélange précité avec la solution d'un composé basique se fait en introduisant ledit mélange dans cette solution.

15- Système catalytique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition selon l'une des revendications 1 à 8.

30

16- Procédé de traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, caractérisé en ce qu'on utilise à titre de catalyseur un système catalytique selon la revendication 15 ou une composition selon l'une des revendications 1 à 8.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



22 DEC 2004



(43) Date de la publication internationale  
8 janvier 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/002893 A3

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C01G 25/00, B01D 53/94, B01J 23/10

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2003/001972

(22) Date de dépôt international : 26 juin 2003 (26.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 02/07926 26 juin 2002 (26.06.2002) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : RHO-DIA ELECTRONICS AND CATALYSIS [FR/FR]; Z.I. - 26, rue Chef de Baie, F-17041 La Rochelle (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : HEDOUIN, Catherine [FR/FR]; 1, rue des Jacinthes, F-60270 Gouvié (FR).

(74) Mandataires : DUBRUC, Philippe etc.; Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*regional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :  
— *avec rapport de recherche internationale*

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 15 avril 2004

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(54) Title: COMPOSITION BASED ON ZIRCONIUM OXIDE AND OXIDES OF CERIUM, LANTHANUM AND OF ANOTHER RARE EARTH, A METHOD FOR PREPARING SAME AND USE THEREOF AS CATALYST

A3

(54) Titre : COMPOSITION A BASE D'OXYDE DE ZIRCONIUM ET D'OXYDES DE CERIUM, DE LANTHANE ET D'UNE AUTRE TERRE RARE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME CATALYSEUR

WO 2004/002893

(57) Abstract: The invention concerns a composition based on zirconium and cerium oxides in an atomic ratio Zr/Ce > 1, and further comprising lanthanum oxide or an oxide of a rare earth other than cerium and lanthanum. The invention is characterized in that after calcination for 6 hours at 1150 °C it has a specific surface area of not less than 10 m<sup>2</sup>/g. The composition is obtained by forming a mixture containing a sol of a zirconium compound and cerium, lanthanum, said rare earth compounds, contacting said mixture with a basic compound solution, while heating and calcining the resulting precipitate. The composition can be used as catalyst.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition à base d'oxydes de zirconium et de cérium dans un rapport atomique Zr/Ce > 1, et comprenant en outre de l'oxyde de lanthane et un oxyde de terre rare autre que le cérium et le lanthane, caractérisée en ce qu'après calcination 6 heures à 1150 °C elle possède une surface spécifique d'au moins 10 m<sup>2</sup>/g. La composition est obtenue en formant un mélange comprenant un sol d'un composé de zirconium et des composés de cérium, de lanthane et de ladite terre rare, en mettant en présence ce mélange et une solution d'un composé basique, en effectuant un chauffage et en calcinant le précipité ainsi obtenu. La composition peut être utilisée comme catalyseur.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 03/01972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C01G25/00 B01D53/94 B01J23/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C01G B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 955 267 A (ANAN KASEI CO LTD) 10 November 1999 (1999-11-10) paragraph '0016!; table 1 paragraph '0019! - paragraph '0033! ---	1-6
E	WO 03 020643 A (MONTARDI YVAN ;ROHART EMMANUEL (FR); MARTIN JEAN-VALERY (FR); RHOD) 13 March 2003 (2003-03-13) page 3, line 15 -page 5, line 35; claims 1-12; example 2 ---	1-16
X	EP 1 052 008 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD) 15 November 2000 (2000-11-15) paragraph '0032! - paragraph '0036! ---	1-8 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 2003

Date of mailing of the International search report

11/12/2003

### Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 03/01972

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 43214 A (BLANCHARD GILBERT ; AUBERT MARYLINE (FR); BIRCHEM THIERRY (FR); RHO) 20 November 1997 (1997-11-20) example 8 -----	1
A	EP 1 174 174 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD) 23 January 2002 (2002-01-23) paragraph '0020! - paragraph '0031! paragraph '0069! -----	1-8
A	EP 1 053 779 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD ; CATALER CORP (JP)) 22 November 2000 (2000-11-22) paragraph '0156! - paragraph '0161!; claims 7,8 -----	1-8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR 03/01972

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0955267	A 10-11-1999	JP DE EP US CN WO	10194742 A 69724655 D1 0955267 A1 6171572 B1 1241988 A ,B 9829341 A1	28-07-1998 09-10-2003 10-11-1999 09-01-2001 19-01-2000 09-07-1998
WO 03020643	A 13-03-2003	FR WO	2829129 A1 03020643 A1	07-03-2003 13-03-2003
EP 1052008	A 15-11-2000	US EP	6464946 B1 1052008 A1	15-10-2002 15-11-2000
WO 9743214	A 20-11-1997	FR AT AU AU BR CA DE DE EP ES WO JP KR NO US ZA	2748740 A1 212322 T 716835 B2 2965897 A 9709236 A 2255571 A1 69710067 D1 69710067 T2 0906244 A1 2168636 T3 9743214 A1 2000501061 T 2000011064 A 985313 A 6228799 B1 9704025 A	21-11-1997 15-02-2002 09-03-2000 05-12-1997 10-08-1999 20-11-1997 14-03-2002 18-07-2002 07-04-1999 16-06-2002 20-11-1997 02-02-2000 25-02-2000 15-01-1999 08-05-2001 16-01-1998
EP 1174174	A 23-01-2002	JP EP US	2002028488 A 1174174 A1 2002032124 A1	29-01-2002 23-01-2002 14-03-2002
EP 1053779	A 22-11-2000	JP EP	11151439 A 1053779 A1	08-06-1999 22-11-2000

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/01972

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C01G25/00 B01D53/94 B01J23/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01G B01D B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 955 267 A (ANAN KASEI CO LTD) 10 novembre 1999 (1999-11-10) alinéa '0016!; tableau 1 alinéa '0019! - alinéa '0033! ---	1-6
E	WO 03 020643 A (MONTARDI YVAN ;ROHART EMMANUEL (FR); MARTIN JEAN-VALERY (FR); RHOD) 13 mars 2003 (2003-03-13) page 3, ligne 15 -page 5, ligne 35; revendications 1-12; exemple 2	1-16
X	EP 1 052 008 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD) 15 novembre 2000 (2000-11-15) alinéa '0032! - alinéa '0036! ---	1-8 -/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*8\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 décembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/12/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Siebel, E

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/01972

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 97 43214 A (BLANCHARD GILBERT ; AUBERT MARYLINE (FR); BIRCHEM THIERRY (FR); RHO) 20 novembre 1997 (1997-11-20) exemple 8 ----	1
A	EP 1 174 174 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD) 23 janvier 2002 (2002-01-23) alinéa '0020! - alinéa '0031! alinéa '0069! ----	1-8
A	EP 1 053 779 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD ; CATALER CORP (JP)) 22 novembre 2000 (2000-11-22) alinéa '0156! - alinéa '0161!; revendications 7,8 -----	1-8

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux mentions de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/01972

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0955267	A	10-11-1999	JP 10194742 A DE 69724655 D1 EP 0955267 A1 US 6171572 B1 CN 1241988 A ,B WO 9829341 A1	28-07-1998 09-10-2003 10-11-1999 09-01-2001 19-01-2000 09-07-1998
WO 03020643	A	13-03-2003	FR 2829129 A1 WO 03020643 A1	07-03-2003 13-03-2003
EP 1052008	A	15-11-2000	US 6464946 B1 EP 1052008 A1	15-10-2002 15-11-2000
WO 9743214	A	20-11-1997	FR 2748740 A1 AT 212322 T AU 716835 B2 AU 2965897 A BR 9709236 A CA 2255571 A1 DE 69710067 D1 DE 69710067 T2 EP 0906244 A1 ES 2168636 T3 WO 9743214 A1 JP 2000501061 T KR 2000011064 A NO 985313 A US 6228799 B1 ZA 9704025 A	21-11-1997 15-02-2002 09-03-2000 05-12-1997 10-08-1999 20-11-1997 14-03-2002 18-07-2002 07-04-1999 16-06-2002 20-11-1997 02-02-2000 25-02-2000 15-01-1999 08-05-2001 16-01-1998
EP 1174174	A	23-01-2002	JP 2002028488 A EP 1174174 A1 US 2002032124 A1	29-01-2002 23-01-2002 14-03-2002
EP 1053779	A	22-11-2000	JP 11151439 A EP 1053779 A1	08-06-1999 22-11-2000